

솔-젤법 및 급속열처리에 의한 Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ 박막의 저온형성에 관한 연구

Study on Low Temperature Formation of Ferroelectric Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ Thin Films by Sol-Gel Process and Rapid Thermal Annealing

장현호* · 송석표* · 김병호*

(Hyun-Ho Jang, Seok-Pyo Song and Byong-Ho Kim)

Abstract

Ferroelectric Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ solutions were synthesized using sol-gel process in which strontium ethoxide, bismuth ethoxide, tantalum ethoxide were used as starting materials. SBT thin films were coated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by spin-coating. Rapid thermal annealing (RTA) was used to promote crystallization. Thin films were annealed at 700 °C for 1 hr in an oxygen atmosphere. This temperature is about 100 °C lower than the usual annealing temperature for SBT thin films. Pt top-electrode was deposited by sputtering and thin films were post-annealed at 700°C for 30 min. to enhance electrical properties. As the RTA temperature increased, the higher 2P_r values were obtained. At RTA temperature being 780°C remanent polarization of Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ thin film was 7.73 μC/cm² and the leakage current density was 1.14 × 10⁻⁷ A/cm² at 3 V. As RTA temperature increased, the breakdown voltage was decreased. It is considered that the low-field breakdown is caused by the rough surface of SBT films and forming bismuth metal in SBT thin films.

Key Words(중요용어) : Sol-gel process (솔-젤법), RTA (급속열처리), SBT thin film (SBT 박막), Layered-perovskite phase (층상페로브스카이트상)

1. 서 론

최근 전원의 공급이 없어도 데이터가 손상되지 않는 비휘발성 메모리로서 FRAM (ferroelectric random access memory)이 각광을 받고 있다. 기존의 EEPROM, Flash Memory 등의 비휘발성 소자는 느린 동작 속도와 적은 기록가능(read/write) 횟수, 높은 작동 전압 등의 단점 때문에 응용 범위가 한정되어 있는 반면에 FRAM은 비휘발성 특성과 더불어 빠른 동작 속도, 저전압 동작, 10¹² 이상의 기록가능 횟수 등의 장점을 가지고 있어서 컴퓨터 주변기기, 휴대용 정보 통신 기기, 가전제품, ID-card, 게임기 등 여러 가지 용도로 이용 가능하기 때문이다^[1].

이러한 FRAM의 capacitor로는 강유전체인 PZT(lead zirconium titanate)가 높은 잔류분극, 내방사성, 높은 큐리온도, 저온 성장 측면에서 가장

각광 받는 물질이었다^[2]. 그러나 PZT는 Pt전극 하에서 10⁷⁻⁸회 cycle 전후에서 심각한 피로현상이 일어나 FRAM의 피로특성 요구조건인 10¹²회 cycle 이상을 만족시키지 못한다^[3]. 이를 개선하기 위해 그 동안의 연구는 급속전극인 Pt 대신 산화물전극을 이용하여 PZT박막의 피로특성을 향상시키려는 방향과 이 피로특성을 물질자체의 문제로 보고 SBT (strontium bismuth tantalate)와 같은 Bi 층상구조를 가진 새로운 강유전성 물질을 사용하여 피로현상을 해결하려는 연구방향으로 나누어졌다. SBT는 PZT에 비해 잔류분극값이 작지만 Bi 산화물층이 완충층 역할을 하여 피로특성이 우수하다고 알려져 있으며, 작동전압이 낮고 막두께에 대한 잔류분극값의 의존도가 거의 없어 고집적화에 유리한 특성을 가지고 있다^[4]. 그러나 SBT 박막은 공정온도가 800°C 이상으로 기존의 반도체 라인 생산공정을 이용하기에는 너무 높기 때문에 공정 온도를 낮추는 것이 필수적인 과제이다.

일반적으로 SBT(SrBi₂Ta₂O₉)박막의 제조방법으로는 액상법인 솔-젤법^[5] 및 MOD법^[6], MOCVD

* 고려대학교 재료공학과

(서울시 안암동 고려대학교, Fax: 02-921-9237

E-mail : sssong@korea.ac.kr)

1999년 12월 20일 접수, 2000년 3월 10일 심사완료

(metal organic chemical vapor deposition)^[7], 스퍼터링, laser ablation^[8] 등이 이용되고 있다.

본 연구에서는 SBT 박막의 공정온도를 낮추기 위해서 저온화 공정으로 알려진 솔-겔법을 이용하여 SBT 박막을 제조하였다. SBT의 조성은 Sr/Bi/Ta = 0.9/2.1/2.0으로 고정하였다. 씨앗층(seed layer)를 형성해서 층상 페롭스카이트상으로서 상전이를 촉진시키기 위해 급속열처리 공정을 도입하였다. 급속열처리 온도의 변화에 따른 SBT 박막의 유전 및 전기적 특성을 조사하였으며 전기적 특성에 영향을 주는 원인인 SBT 박막의 표면 거칠기 및 Bi 결합형태를 AFM, XPS를 이용해서 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 제조한 SBT 코팅 용액은 솔-겔법을 이용하였다. 출발물질로는 strontium ethoxide ($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), bismuth ethoxide ($\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), tantalum ethoxide ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)를 사용하였다. 수분에 민감한 alkoxide를 안정화시키기 위하여 chelating agent로 ethylacetoacetate ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$)를 사용하였고, 가수분해시 반응을 촉진시키기 위하여 촉매로 질산(HNO_3)을 첨가하였다. 실험에서 사용한 기판은 Pt이 하부전극으로 약 2000Å, 티타늄이 약 200Å의 두께로 증착되어 있는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판을 사용하였다. 스펀코팅은 2000 rpm의 회전속도로 30초간 하였으며, 그후 코팅된 박막내의 유기물의 탈리를 위해 400°C에서 5분간 열처리 해주었다. 상전이를 촉진시켜 박막의 유전적 특성을 향상시키기 위해서 급속열처리(rapid thermal annealing)를 720, 740, 760, 780°C로 나누어서 60초간 산소 분위기에서 해주었다. 박막의 완전한 결정화를 위해서 700°C 산소분위기에서 1시간동안 로열처리를 하여 약 2000Å의 두께를 갖는 SBT 박막을 제조하였다. 이후 스퍼터링법으로 Pt 상부전극을 증착한 후 전기적 성질의 회복을 위해 700°C의 산소분위기에서 30분간 후열처리하였다. 위의 과정에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조한 SBT 박막의 급속 열처리 온도에 따른 상전이 거동을 알아보기 위하여 Philips의 PW 1710 XRD(X-ray diffraction) 기기를 이용하여 30kV, 25mA, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418$)로 2θ 는 20~40° 범위에서 분석을 하였다.

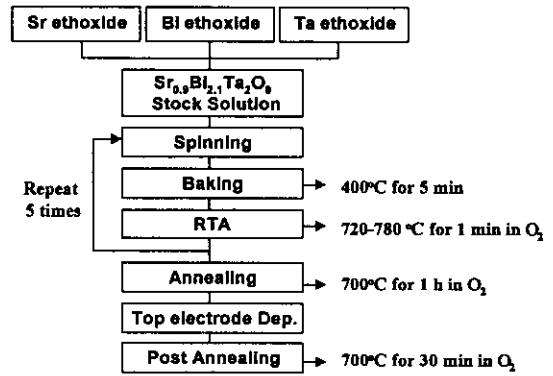


그림 1. SBT 박막을 제조하기 위한 실험 절차
Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of SBT thin films.

SBT 박막의 Bi alloy 및 fluorite 상 잔존여부를 확인하기 위해서 2θ 를 0.02° 씩 증가시키고 각 step에서 5초간 유지시켜가며 step mode로 XRD 분석을 하였다. SBT 박막의 급속열처리 온도에 따른 미세구조를 관찰하기 위해서 Jeol의 JSM6330F SEM(scanning electron microscope)장비로 분석하였다. 또 Park Science의 PSI5M AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 평균거칠기 및 표면의 굴곡상태를 관찰하였다.

박막의 이력특성을 측정하기 위하여 RT66A (Radiant Technologies, Inc)를 사용하여 각각의 박막을 ± 2 , ± 3 , ± 5 의 인가전압 하에서 이력곡선을 측정하였으며 Keithley 617 high voltage source measurement unit를 사용하여 0~8V의 인가전압 범위에서 dc 전압으로 0.1V 간격으로 전기적 특성을 측정하였다. SBT 박막내에 존재하는 Bi의 결합 상태를 알아보기 위해 X-ray source는 Mg^{2+} 를 사용하고 15kV, 400W의 조건하에서 XPS (Philips 5700 ESCA, Physical Electronics)를 이용하여 박막의 표면과 내부를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상전이 거동 및 미세구조

Fig. 2에 급속열처리 온도에 따른 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 로열처리는 700°C에서 1시간 하였다. Fluorite 구조는 거의 발견되지 않았으며 급속열처리 온도가 증가함에 따라 주피크인 (105) 피크 강도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. SBT 박막의 경우 a, b 축 성장률

한 것이 c축 성장을 한 것보다 우수한 강유전특성을 나타내는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 740°C 이상에서 급속열처리할 때 온도가 증가함에 따라 (006), (008), (0010) 등의 c축 배향 피크강도가 작아지는 것으로 보아 급속열처리 온도 증가에 따라 우수한 강유전특성을 나타낼 것이라고 예상된다.

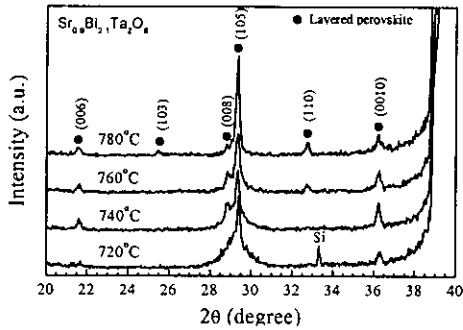


그림 2. 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 XRD 결과 (700°C에서 1시간 로열처리)
Fig. 2. XRD patterns of SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

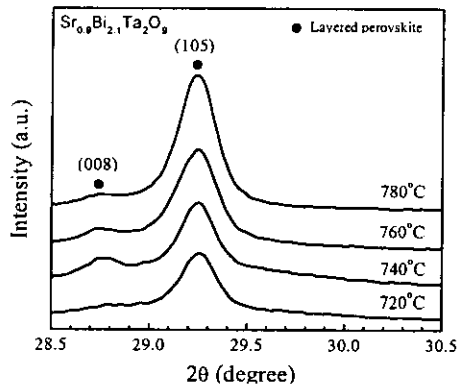


그림 3. 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 step mode XRD 결과 (700°C에서 1시간 로열처리)
Fig. 3. Step mode XRD patterns of SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

$2\theta = 29^\circ$ 근처에서 SBT 박막은 fluorite, 층상 페롭스카이트 그리고 Bi_2Pt 등의 많은 피크들이 존재한다. 이러한 상들을 보다 정확하게 관찰하기 위해서 0.02° 당 5초간 유지시켜 step mode로 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 급속열처리 온도에 관계없이 Bi_2Pt 및 fluorite 피크는 발견되지 않는 것으로 보아 Bi alloy 및 잔류 fluorite 상이 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 급속열처리 온도에 따른 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 박막의 표면 미세구조 변화를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 로열처리는 700°C에서 1시간 하였다. 급속열처리 온도가 720°C인 박막은 작고 둥근 결정립들이 뭉쳐있지만 급속열처리 온도가 증가할수록 결정립 크기가 커졌으며, 780°C에서 급속열처리 해준 박막은 전형적인 a-b축 성장 SBT 결정립 형태인 막대 모양을 보이고 있다.

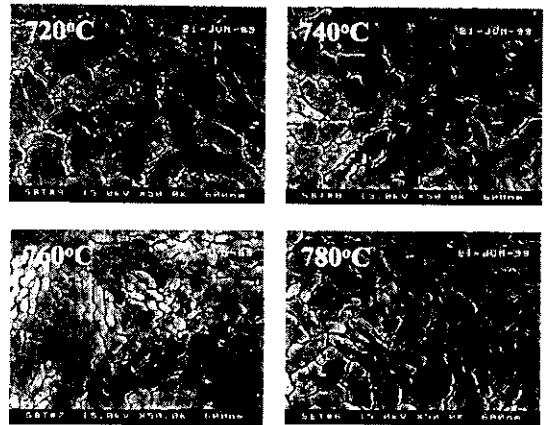


그림 4. 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 미세구조 사진 (700°C에서 1시간 로열처리)
Fig. 4. SEM images SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

3-2. 이력 특성

Fig. 5는 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 조성의 용액을 이용해서 제조한 박막의 급속열처리 온도 변화에 따른 P-V 곡선이다. 각 시편은 급속열처리 후 700°C의 산소 분위기에서 1시간 로열처리, Pt 상부전극 증착 후 30분간 후열처리 하였다. P-V 곡선의 모양은 모두 비슷하지만 잔류분극값은 급속열처리 온도가 높아짐에 따라 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 급

속열처리 온도 증가에 따른 SBT 결정립 크기 증가 및 a-b축 방향으로의 배향성 증가에 의한 것으로 생각된다. 3V를 가해주었을 때와 5V를 가해주었을 때의 특성 값이 큰 차이는 없었으며 항전계도 급속열처리 온도에 관계없이 비슷한 값을 나타내었다.

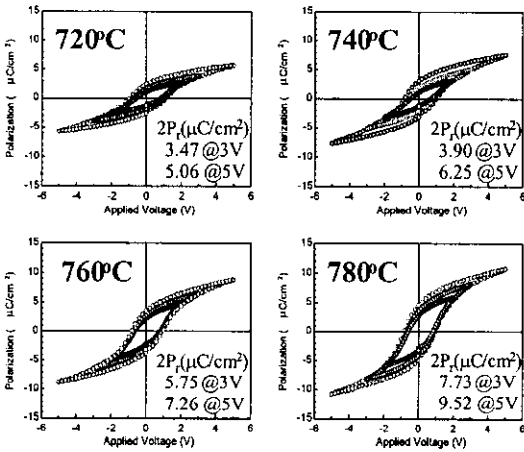


그림 5. 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 이력특성 (700°C에서 1시간 로열처리, 700°C에서 30분 후열처리).

Fig. 5. P-V curves of SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour, and post-annealed at 700 °C for 30 min.).

3-3. 전기적 특성

Fig. 6은 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 조성의 용액을 이용해서 제조한 박막의 급속열처리 온도 변화에 따른 누설 전류밀도 특성 결과이다. 로열처리는 700°C의 산소 분위기에서 1시간, 후열처리는 700°C의 산소 분위기에서 30분간 해주었다. 절연 파괴 현상이 일어나는 전압은 급속열처리 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. SBT 박막의 절연 파괴 현상에 영향을 주는 인자로는 Bi-Pt alloy, 박막 내부의 Bi 금속상의 존재, SBT 박막 내부로 상부전극 Pt의 침투 등을 들 수 있다^[10]. Fig. 3의 XRD 분석 결과 Bi_2Pt 피크가 관찰되지 않았으므로 급속열처리 온도 증가에 따른 절연 파괴 전압의 감소는 Pt의 침투 및 Bi 금속상의 존재 때문이라고 생각된다.

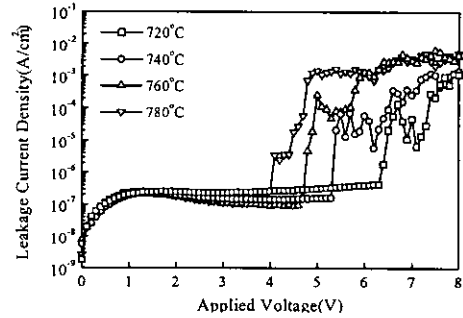


그림 6. 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 누설전류밀도. (700°C에서 1시간 로열처리, 700°C에서 30분 후열처리)

Fig. 6. Leakage current density of SBT thin films with different RTA temperatures. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour, and post-annealed at 700 °C for 30 min.)

Fig. 7은 급속열처리 온도를 달리하여 제조한 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 박막을 700°C에서 로열처리한 후에 표면이 얼마나 거칠기를 정확하게 측정하기 위하여 AFM을 이용하여 관찰한 결과이다. 이 그림에서 보는 것처럼 급속열처리 온도가 증가할수록 박막의 표면이 거칠어졌으며 Pt가 스퍼터링 과정에서 SBT 박막의 깊은 골짜기로 침투할 것으로 예상된다^[11]. Pt의 침투는 SBT 박막의 유효 절연 두께의 감소를 야기하므로 절연 파괴 현상이 일어나기 쉬워진다. 따라서 급속열처리 온도가 높아질수록 항복전압이 낮아지는 현상의 원인 중 하나가 급속열처리 온도 증가에 따른 표면 거칠기의 증가라는 것을 확인하였다.

Fig. 8에 급속열처리 온도 변화에 따른 평균 roughness 및 RMS(root mean square) roughness를 나타내었다. 급속열처리를 720°C에서 해준 시편의 경우 평균 roughness 및 RMS roughness는 각각 28.3Å, 20.8Å 이었으나 780°C에서 급속열처리한 시편은 48.1Å 및 36.7Å으로 증가되었다. 이러한 roughness의 증가가 전기적 특성에 좋지 않은 영향을 미치므로 표면을 평탄하게 제어하기 위해서 보다 세밀한 연구가 수행되어야 한다.

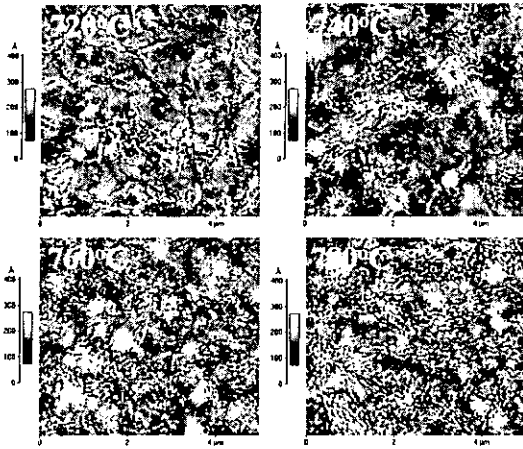


그림 7. 금속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 AFM 측정 사진 (700°C에서 1시간 로열처리)

Fig. 7. AFM images of SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

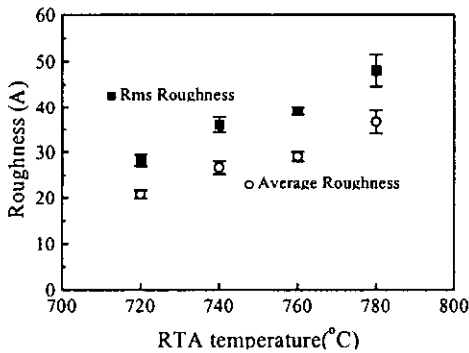


그림 8. 금속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 표면 roughness. (700°C에서 1시간 로열처리)

Fig. 8. Roughness of SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

금속열처리 온도가 각기 다른 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 박막을 700°C에서 로열처리한 후에 XPS를 이용하여 Bi의 결합형태를 관찰하였다. Fig. 9는 SBT 박막의 표면을 분석한 결과이다. 금속열처리 온도와 관계없이 Bi는 산화물의 형태로 존재하였으며 금속 Bi는 발견되지 않았다. Bi를 과잉으로 첨가하지 않

았기 때문에 Bi 금속이 표면까지는 확산되지 않은 것으로 생각되며 이것은 Fig. 3의 XRD 분석에서 Bi_2Pt 피크가 나타나지 않은 것과도 일치하는 결과이다.

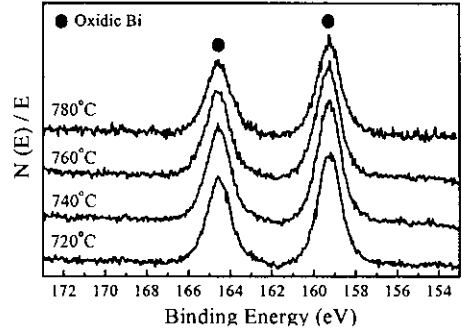


그림 9. 금속열처리 온도에 따른 SBT 박막표면의 Bi 원자의 결합형태 분석 (700°C에서 1시간 로열처리)

Fig. 9. XPS spectra of Bi atoms in surface of SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

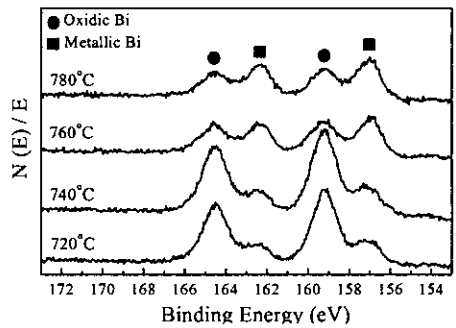


그림 10. 금속열처리 온도에 따른 SBT 박막내부의 Bi 원자의 결합형태 분석 (700°C에서 1시간 로열처리)

Fig. 10. XPS spectra of Bi atoms in SBT thin films with different RTA temperatures for 60 sec. (furnace-annealed at 700°C for 1 hour.)

박막 내부의 Bi 결합형태를 알아보기 위해서

23.5eV의 에너지로 1분간 스퍼터링을 하여 약 400 Å 깊이의 박막 내부를 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 급속열처리 온도가 증가할수록 Bi 금속 피크가 커지는 것을 확인할 수 있다. 스퍼터링 과정에서 받는 에너지 때문에 Bi 산화물이 금속형태로 바뀌는 경우도 있으므로 급속 Bi 피크가 모두 스퍼터링전에 박막내부에 있던 Bi 금속 때문이라고는 할 수 없지만 모든 시편이 스퍼터링시 동일한 에너지를 받았다고 가정하면 급속열처리 온도가 증가할수록 박막 내부에 Bi 금속이 많이 존재한다고 볼 수 있다. 박막 내부의 Bi 금속은 에너지가 높은 결정립계 부분에 주로 존재하며 이것이 누설전류에 나쁜 영향을 미친 것이라고 생각된다.

4. 결 론

강유전성 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 박막의 공정온도를 낮추기 위하여 솔-젤법을 이용하였으며 급속열처리를 도입하여 층상 페롭스카이트 상으로의 전이를 촉진시켜주었다. 급속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 결정화 및 성장, 그리고 유전 및 전기적 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 급속열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극값은 증가하고 항복전압은 낮아졌다.
2. 급속열처리 온도 증가에 따른 항복전압 감소는 표면 roughness 증가 및 박막 내부의 Bi 금속상 증가에 의한 것으로 생각된다.
3. 780°C에서 급속열처리한 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 박막은 3V 인가전압하에서 잔류분극(2Pr)값과 누설전류밀도 값이 각각 $7.73 \mu C/cm^2$, $1.14 \times 10^{-7} A/cm^2$ 이었다. 이로부터 솔-젤 공정 및 급속열처리 공정의 도입이 SBT 박막의 결정화 온도를 700°C 정도로 낮추는데 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학기술단의 학술연구 조성비(97-0300-0601-3)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1]. 川合 知二, "消えないICメモリー-FRAMのすべて," 工業調査會, 1996.
- [2]. Orlando Auciello, "A Critical Comparative review of PZT and SBT-Based Science and Technology for Non-Volatile Ferroelectric

Memories," *Intergrated Ferroelectrics*, Vol. 15, pp211-220, 1997.

- [3]. T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, "Evaluation of imprint properties in Sol-Gel Ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ Thin-Film Capacitors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp4168-4174, 1993.
- [4]. T. Mihara, H. Yoshimori, et al, "Characteristic of Bismuth layered $SrBi_2Ta_2O_9$ thin-film capacitors and comparison with $Pb(Zr, Ti)O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp5233-5239, 1995.
- [5]. Y. Ito, M. Ushikubo, et al, "New Low Temperature Processing of Sol-Gel $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin Films," *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 14, pp123-131, 1997.
- [6]. B. A. Tuttle and R. W. Schwartz, "Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films," *MRS Bulletin, Electroceramic Thin Films Part I*, pp49-54, 1996.
- [7]. T. Li, Y. Zhu, and S. B. Desu, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin Film", *Appl. phys. Lett.*, Vol. 68, pp616-618, 1996.
- [8]. R. Dat and J. K. Lee, "Pulsed laser ablation synthesis and characterization of layered $Pt/SrBi_2Ta_2O_9/Pt$ ferroelectric capacitors with practically no polarization fatigue", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, pp572-574, 1995.
- [9]. T. Li, Y. Zhu, and S. B. Desu, "Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68(5), pp616-618, 1996.
- [10]. D. S. Shin, H. N. Lee, et al, "Electrical Properties of $Pt/SrBi_2Ta_2O_9/CeO_2/SiO_2/Si$ Structure for Nondestructive Readout Memory," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 37, pp4373-4376, 1998.
- [11]. D. S. Shin, H. N. Lee, et al, "Effects of Morphological Changes of $Pt/SrBi_2Ta_2O_9$ Interface on the Electrical Properties of Ferroelectric Capacitor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp5189-5191, 1998.